

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

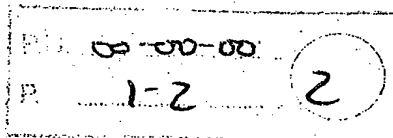
Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

XP-002256333



AN - 1988:95821 CAPLUS
DN - 108:95821
TI - Heat- and moisture-resistant resins for optical materials with high refractive index
IN - Kato, Yoshiyuki; Kanega, Fumiaki; Kawai, Hiromasa; Sugawara, Seizo
PA - Hitachi Chemical Co., Ltd., Japan
SO - Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
CODEN: JKXXAF
DT - Patent
LA - Japanese
FAN: CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
------------	------	------	-----------------	------

PN	-	JP62201913	A	19870905 JP 1986-44752	19860228
PR	-	JP 1986-44752		19860228	

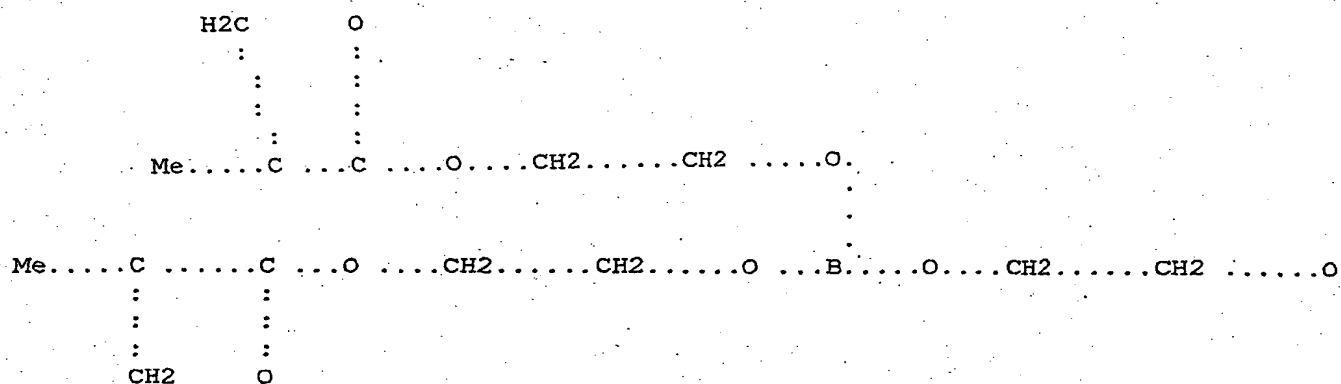
AB - The title materials contain resins obtained by copolymer. of C5-22 alicyclic hydrocarbyl methacrylates and boric esters of OH-contg. unsatd. monomers. Tricyclodecyl methacrylate 50, hydroxyethyl methacrylate boric triester 100, Me methacrylate 25, and .beta.-phenylpropionic acid 25 g were prepolymerd. in the presence of lauroyl peroxide, 2,5-dimethyl-2,5-di-tert-butylperoxyhexane, and n-octyl mercaptan at 65.degree. for 30 min, then cast in a cell and polymerd. at 60-120.degree. for 15 h to give a sheet, which showed light transmittance 91.4, satd. water absorptivity 1.3%, heat-distortion temp. 102.degree., n_D 1.589, vs. 89.7, 2.4, 97, 1.579, resp., for Pb methacrylate-Me methacrylate-.beta.-phenylpropionic acid copolymer.

IT - 113192-33-9P
RL: PREP (Preparation)
(prepn. of, as optical materials with high refractive index)

RN - 113192-33-9 CAPLUS

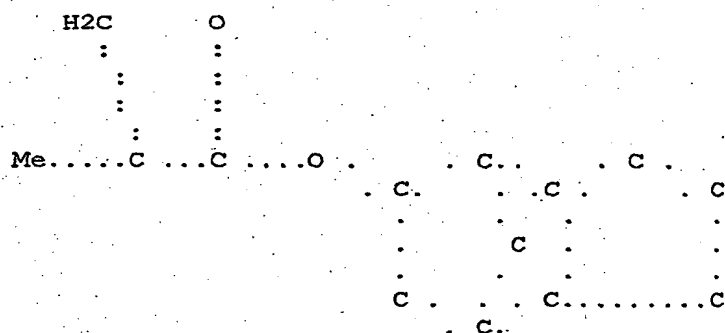
CN - 2-Propenoic acid, 2-methyl-, borylidynetris(oxy-2,1-ethanediyl) ester, polymer with methyl 2-methyl-2-propenoate and octahydro-4,7-methano-1H-inden-5-yl 2-methyl-2-propenoate (9CI) (CA INDEX NAME)

CRN 42175-72-4
CMF C18 H27 B 09

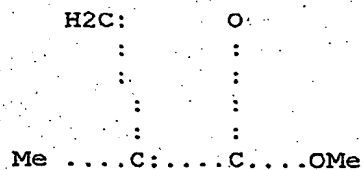

$$\begin{array}{ccc} & \text{O} & \text{CH}_2 \\ & : & : \\ & : & : \\ & : & : \\ \cdots & \text{C} & \cdots \text{C} \cdots \text{Me} \end{array}$$

CM 2

CRN 34759-34-7
CMF C14 H20 O2



CRN 80-62-6
CMF C5 H8 O2



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-201913

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)9月5日

C 08 F 220/16

MME

8319-4J

230/06

MNT

8319-4J

G 02 B 1/04

7915-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 光学用樹脂材料

⑮ 特 願 昭61-44752

⑯ 出 願 昭61(1986)2月28日

⑰ 発 明 者 加 藤 芳 行 市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内

⑰ 発 明 者 金 賀 文 明 市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内

⑰ 発 明 者 河 合 宏 政 市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内

⑰ 発 明 者 菅 原 清 三 市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内

⑰ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

⑰ 代 理 人 弁理士 若林 邦彦

明 細 書

1. 発明の名称

光学用樹脂材料

2. 特許請求の範囲

1.(A) エステル部分に炭素数が5~22の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステル及び

(B) 水酸基含有不飽和単量体のホウ酸エステルを共重合させて得られる樹脂を含有してなる光学用樹脂材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、高屈折率で低吸湿性及び耐熱性に優れた光学用樹脂材料に関する。

(従来の技術)

プラスチック光学素子はガラス製に比べて、軽く、研磨が不要で大量生産が可能である。このため、近年、カメラ、複写機、レーザー光学機器等の光学レンズ、レーザー光を利用した情報記録体

用ディスク盤、光ファイバー等の情報伝送体へとその需要が広がりつつある。

しかし、従来の透明プラスチック材料を採用していく上では幾つかの難点がある。例えば耐熱性、低吸湿性、機械的特性、屈折率、分散等の光学物性、光学的な複屈折性等のいずれかの点において欠点を有するという問題があつた。

例えば、光学レンズにおいては高屈折率、低分散等の光学物性、吸湿変形による面精度のくるいをできるだけ小さくするための低吸湿性、耐熱性、精密成形性等が特に要求される。これに対しポリスチレン樹脂やポリカーボネート樹脂等では分散が大きく、色収差の発生が大きという問題がある。また、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)樹脂では吸湿率が大きいため、吸湿変形による面精度のくるいが非常に大きいという問題があつた。

また、レーザー光を利用した情報の読み取り、書き込み等に用いる高密度情報記録媒体においては、低吸屈折性、低吸湿性、耐熱性、耐衝撃性等が特に要求される。これに対し、PS樹脂やポリ

特開昭62-201913 (2)

カーボネート樹脂等により成型される光学ディスクでは複屈折率が大きいと読み取り時のエラーが大きいという問題点がある。またPMMA樹脂の場合は光学レンズの場合と同様吸湿変形が大きいという問題点がある。

しかしながら、これらの樹脂の中でもPMMA樹脂を用いた光学素子が吸湿変形という問題を除けば最も優れているといえる。

そこで最近ではPMMA並みの光学特性を有しつつ、吸湿性の改善を試みた新しい透明樹脂によるプラスチック光学素子が種々検討されつつある。

例えば、ポリシクロヘキシルメタクリレート (PCHMA)、ポリ (イソ) ボルニルメタクリレートが光学用樹脂材料として提案されている (特開昭58-125742号公報、特開昭58-162651号公報参照)。

一方、シクロヘキシルメタクリレートとメチルメタクリレート、スチレン等との共重合体も提案されている (特開昭58-5318号公報、特開昭58-113号公報、特開昭58-154751

号公報、特開昭58-162614号公報参照)。

また、高屈折率を有するポリマーとしては、(メタ)アクリル酸の金属塩を含有してなるビニル単量体化合物を付加重合して得られる重合体 (特開昭58-164608号)、金属-酸素結合を導入してなる樹脂 (特開昭57-5705号)、カルボン酸等の置換基を有する特定のスチレンの酸部分が金属塩である重合体 (特開昭58-171407号) のように金属を導入した樹脂も提案されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかし、上記のように金属を導入した樹脂は、ある程度の高屈折率を示すが、低吸湿性が劣るといふ欠点がある。

本発明は、このような問題点を解決し、低吸湿性で、しかも、高屈折率、耐熱性の優れた光学用樹脂材料を提供するものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、(A)エステル部分に炭素数が5~22の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステ

ル及び(B)水酸基含有不飽和単量体のホウ酸エステルを共重合させて得られる樹脂を含有してなる光学用樹脂材料に関する。

上記の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルは、光学用樹脂材料として使用し得る特性 (透明性、低分散等) を付与するだけでなく、低吸湿性及び耐熱性を付与するために必須である。

エステル部分に炭素数が5~22の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルとしては、ジメチルアダマンチルメタクリレート、アダマンチルメタクリレート、アダマンチルメタクリレート、シクロペンチルメタクリレート、シクロドデシルメタクリレート、ノルボルナンメチルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、ノルボルナンメタクリレート、ボルニルメタクリレート、トリシクロドデシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、イソフェニルメタクリレート、メンチルメタクリレート、トリメチルシクロヘキシルメタクリレート、トリメチルビシクロヘプチルメタクリレート、カンフエンメタクリレート等

がある。

前記の水酸基含有不飽和単量体のホウ酸エステルとしては、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート等のヒドロキシアルキルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート等のヒドロキシアルキルアクリレートなどの水酸基含有不飽和単量体のホウ酸エステルがある。このホウ酸エステルとしては、ホウ酸のモノー、ジ-又はトリ-エステルを使用することができる。

前記の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステル及び水酸基含有不飽和単量体のホウ酸エステルは、前者/後者が重量比で20/80~90/10になるように使用される。この重量比が20/80未満では低吸湿性及び耐熱性が劣り、90/10を越えると高屈折率の樹脂になりにくくなる。

前記の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸

特開昭62-201913 (3)

エステル及び水酸基含有不飽和単量体のホウ酸エステル以外に、これらと共重合可能な他のビニル系単量体も共重合させることができる。これは、単量体の総量に対して0～30重量％使用されるのが好ましい。多すぎると耐熱性、高屈折率に悪影響しやすい。

他のビニル系単量体としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル等のメタクリル酸又はアクリル酸のエステル、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、 α -フルオロスチレン、 α -クロロスチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-

メチルフエニルマレイミド、N-クロロフェニルマレイミド等のN置換マレイミド、マレイン酸、フマル酸等の二塩基酸又はその酸無水物、メタクリル酸、アクリル酸などがある。

これらの単量体の共重合は、ラジカル重合、イオン重合、配位重合等の公知の方法が適用できる。例えば重合開始剤存在下で塊状重合、溶液重合、懸濁重合などの方法で製造できるが生産性、作業性などの面を考慮したり、あるいは樹脂中の不純物の混入等を考慮する必要がある光学素子用途では、塊状重合又は懸濁重合が好ましい。

重合に用いる開始剤としては、例えば過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ジ-1-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、1-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1,1-ジ-1-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンなどの有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサノン-1-カルボニトリル、アゾジベンゾ-

イルなどのアゾ化合物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムに代表される水溶性触媒及び過酸化物あるいは過硫酸塩と還元剤の組合せによるレッドックス触媒など通常のラジカル重合に使用できるものはいずれも可能である。重合触媒はモノマーの総量に対して0.01～10重量％の範囲で使用されるのが好ましい。重合調節剤としてのメルカプタン系化合物、チオグリコール、四臭化炭素、 α -メチルスチレンジイマーなどが分子量調節のために必要に応じて添加しうる。

重合温度は0～200℃の間で適宜選択するのが好ましく、特に50～120℃が好ましい。

溶液重合における溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジクロルエチレン等が使用できる。

懸濁重合は、水性媒体中で行なわれ、懸濁剤および必要に応じて懸濁助剤が添加される。懸濁剤としては、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリルアミド等の水溶性高分子、磷酸

カルシウム、ピロ磷酸マグネシウム等の難溶性無機物質等があり、水溶性高分子はモノマーの総量に対して0.03～1重量％及び難溶性無機物質はモノマーの総量に対して0.05～0.5重量％使用するのが好ましい。

懸濁助剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ等の陰イオン界面活性剤があり、懸濁剤として難溶性無機物質を使用する場合は、併用する方が好ましい。懸濁助剤はモノマーの総量に対して0.001～0.02重量％使用するのが好ましい。

本発明に用いる重合体は、その分子量について特に限定するものではないが、耐熱性、機械物性の観点から、重量平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定、標準ポリスチレン換算）が1,000～1,000,000の範囲のものが好ましく、この範囲のものは特に、成形材料として使用する場合に好ましい。

得られた樹脂中の残留未反応モノマーを主体とする揮発分の量は1.5％以下が好ましい。

また、本発明に用いる樹脂は、特に優れた低吸湿性を維持する観点からは、重合体の元素分析による分子中の炭素原子の比率が60重量%以上であることが好ましい。

本発明に係る光学用樹脂材料には、透明性を向上させるために、ベンゼン核を有するカルボン酸、例えば、安息香酸、 β -フェニルプロピオン酸、 β -フェニルブタノイック酸等を含有させることができる。使用量は、前記樹脂中の^{前記のホウ酸}ホウ酸エステル~~モ~~に対し、重量で1/4~1/2程度が好ましい。これが少なすぎると透明性向上の効果が小さく、多すぎると光学用樹脂材料の耐熱性に悪影響を及ぼす。ベンゼン核を有するカルボン酸は、前記した単量体の重合時に存在させてもよく、重合後、添加し混練して含有させてもよい。

本発明に係る光学用樹脂材料は、その使用にあつて、劣化防止、熱的安定性、成形性、加工性等の観点から、フェノール系、ホスファイト系、チオエーテル系などの抗酸化剤、脂肪酸アルコール、脂肪酸エステル、フタル酸エステル、トリグリセ

リド類、フッ素系界面活性剤、高級脂肪酸金属塩などの離型剤、その他滑剤、可塑剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、重金属不活性化剤などを添加して使用してもよい。

本発明の光学用樹脂材料は種々の光学用機器、例えば、プラスチックレンズ、プリズム等の他に、オーディオディスク、ビデオディスク、情報用ディスク等の情報記録用基板として好適に使用でき、射出成形、注塑重合によつて成形することができる。

(実施例)

以下、本発明を具体的実施例をもとに説明する。

尚、実施例中の部は重量部を、%は重量%を意味する。

また、実施例中の飽和吸水率は樹脂板の重量に対する60℃温水中にサンプルを一週間浸水後の重量増加の割合を表わした。

実施例1

三方活性を備えた500cc三角フラスコに

トリシクロデシルメタクリレート 50g

このプラスチック板の全光線透過率、飽和吸湿率、熱変形温度、屈折率を測定し表1に示した。

比較例1

実施例1の単量体成分を

トリシクロデシルメタクリレート 50g

メタクリル酸メチル 125g

β -フェニルプロピオン酸 25g

に変えた以外は実施例1と同様に行なつた。屈折率は低いものであつた。

比較例2

実施例1の単量体成分を

メタクリル酸鉛 100g

メタクリル酸メチル 75g

β -フェニルプロピオン酸 25g

に変えた以外は実施例1と同様に行なつた。飽和吸湿率は高いものであつた。

実施例1及び比較例1~2で得られた共重合体の特性を表1に示した。

ヒドロキシエチルメタクリレート のホウ酸トリエステル	100g
メタクリル酸メチル	25g
β -フェニルプロピオン酸	25g
ラウロイルパーオキサイド	0.8g
2,5-ジメチル-2,5-ジ- γ - ブチルペルオキシヘキサン	0.2g
n-オクチルメルカプタン	0.2g

を混合・溶解させ、仕込み、フラスコ内を約1時間窒素置換した後65℃温水中に浸し、窒素気流下で約30分間予備重合した。

続いて、この予備重合物をセルキャスト重合に供し、キャスト板を製造した。

セルキャスト重合は、次のように行なつた。大きさ250mm×260mm、厚さ4mmの2枚の硝子板の外周辺部を、柔軟性のある塩化ビニル製ガスケットで張り回らし、2枚の硝子板の距離が3mmになるようにし組み立てて準備した。

このセルに、先ほどの予備重合物を注入し、60℃で8時間、90℃で2時間、120℃で5時間重合させ透明なキャスト板を得た。

特開昭62-201913(5)

表1 特性

	実施例1	比較例1	比較例2
全光線透過率(%)	91.4	91.1	89.7
飽和吸湿率(%)	1.3	2.1	2.4
熱変形温度(°C)	102	98	97
屈折率(n_D^{20})	1.589	1.504	1.579

(発明の効果)

本発明に係る光学用樹脂材料は、低吸湿性であると共に、屈折率が高く、熱変形温度も高い。

代理人 弁理士 若林 邦彦

